

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :</b> <b>C11D 17/06, 11/00</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/18871</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 6. April 2000 (06.04.00)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/06917 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 18. September 1999 (18.09.99)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 44 522.9      29. September 1998 (29.09.98)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> RÄHSE, Wilfried [DE/DE]; Bahlenstrasse 168, D-40589 Düsseldorf (DE). SUNDER, Matthias [DE/DE]; Sophienstrasse 2, D-40597 Düsseldorf (DE). SEMRAU, Markus [DE/DE]; Ilooweg 7, D-24644 Timmaspe (DE). LARSON, Bernd [DE/DE]; Im Tenholt 64, D-41812 Erkelenz (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CN, CZ, HU, JP, KR, PL, RU, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i>
<b>(54) Title:</b> GRANULATION METHOD  <b>(54) Bezeichnung:</b> GRANULATIONSVERFAHREN  <b>(57) Abstract</b>  Disclosed is a novel granulation method, wherein a surface active foam obtained by foaming a flowable component that contains a surface active agent with a gaseous medium is used as granulation adjuvant. The surface active foam has an average pore size of less than 10 mm, preferably less than 5 mm, and especially less than 2 mm.  <b>(57) Zusammenfassung</b>  Es wird ein neues Granulationsverfahren beschrieben, bei dem ein Tensidschaum, der durch Aufschäumen einer fließfähigen, tensidhaltigen Komponente mit einem gasförmigen Medium erhalten wurde, als Granulationshilfsmittel eingesetzt wird. Der Tensidschaum weist dabei vorzugsweise mittlere Porengrößen unterhalb 10 mm, vorzugsweise unterhalb 5 mm und insbesondere unterhalb 2 mm, auf.		

### **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

<b>AL</b>	Albanien	<b>ES</b>	Spanien	<b>LS</b>	Lesotho	<b>SI</b>	Slowenien
<b>AM</b>	Armenien	<b>FI</b>	Finnland	<b>LT</b>	Litauen	<b>SK</b>	Slowakei
<b>AT</b>	Österreich	<b>FR</b>	Frankreich	<b>LU</b>	Luxemburg	<b>SN</b>	Senegal
<b>AU</b>	Australien	<b>GA</b>	Gabun	<b>LV</b>	Lettland	<b>SZ</b>	Swasiland
<b>AZ</b>	Aserbaidshan	<b>GB</b>	Vereinigtes Königreich	<b>MC</b>	Monaco	<b>TD</b>	Tschad
<b>BA</b>	Bosnien-Herzegowina	<b>GE</b>	Georgien	<b>MD</b>	Republik Moldau	<b>TG</b>	Togo
<b>BB</b>	Barbados	<b>GH</b>	Ghana	<b>MG</b>	Madagaskar	<b>TJ</b>	Tadschikistan
<b>BE</b>	Belgien	<b>GN</b>	Guinea	<b>MK</b>	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	<b>TM</b>	Turkmenistan
<b>BF</b>	Burkina Faso	<b>GR</b>	Griechenland	<b>ML</b>	Mali	<b>TR</b>	Türkei
<b>BG</b>	Bulgarien	<b>HU</b>	Ungarn	<b>MN</b>	Mongolei	<b>TT</b>	Trinidad und Tobago
<b>BJ</b>	Benin	<b>IE</b>	Irland	<b>MR</b>	Mauretanien	<b>UA</b>	Ukraine
<b>BR</b>	Brasilien	<b>IL</b>	Israel	<b>MW</b>	Malawi	<b>UG</b>	Uganda
<b>BY</b>	Belarus	<b>IS</b>	Island	<b>MX</b>	Mexiko	<b>US</b>	Vereinigte Staaten von Amerika
<b>CA</b>	Kanada	<b>IT</b>	Italien	<b>NE</b>	Niger	<b>UZ</b>	Usbekistan
<b>CF</b>	Zentralafrikanische Republik	<b>JP</b>	Japan	<b>NL</b>	Niederlande	<b>VN</b>	Vietnam
<b>CG</b>	Kongo	<b>KE</b>	Kenia	<b>NO</b>	Norwegen	<b>YU</b>	Jugoslawien
<b>CH</b>	Schweiz	<b>KG</b>	Kirgisistan	<b>NZ</b>	Neuseeland	<b>ZW</b>	Zimbabwe
<b>CI</b>	Côte d'Ivoire	<b>KP</b>	Demokratische Volksrepublik Korea	<b>PL</b>	Polen		
<b>CM</b>	Kamerun	<b>KR</b>	Republik Korea	<b>PT</b>	Portugal		
<b>CN</b>	China	<b>KZ</b>	Kasachstan	<b>RO</b>	Rumänien		
<b>CU</b>	Kuba	<b>LC</b>	St. Lucia	<b>RU</b>	Russische Föderation		
<b>CZ</b>	Tschechische Republik	<b>LI</b>	Liechtenstein	<b>SD</b>	Sudan		
<b>DE</b>	Deutschland	<b>LK</b>	Sri Lanka	<b>SE</b>	Schweden		
<b>DK</b>	Dänemark	<b>LR</b>	Liberia	<b>SG</b>	Singapur		
<b>EE</b>	Estland						

## „Granulationsverfahren“

---

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Tensidgranulaten. Sie betrifft insbesondere ein Verfahren, das es gestattet, Tensidgranulate bzw. tensidhaltige Komponenten von Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen oder komplette Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen ohne oder mit vermindertem Einsatz von Sprühtrocknungsschritten herzustellen.

Granulare Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen oder Komponenten hierfür werden zu einem Großteil durch Sprühtrocknung hergestellt. Bei der Sprühtrocknung werden die Inhaltsstoffe wie Tenside, Gerüststoffe usw. mit ca. 35 bis 50 Gew.-% Wasser zu einer wäßrigen Aufschlämmung, dem sogenannten Slurry, vermischt und in Sprühtürmen in einem Heißgasstrom zerstäubt, wobei sich die Wasch- und Reinigungsmittel-Partikel ausbilden. Sowohl die Anlagen für dieses Verfahren als auch die Durchführung des Verfahrens sind kostenaufwendig, da der größte Teil des Slurry-Wassers verdampft werden muß, um Partikel mit Restwassergehalten um die 5 bis 10 Gew.-% zu erhalten. Zudem haben die durch Sprühtrocknung hergestellten Granulate zwar meist eine ausgezeichnete Löslichkeit, weisen aber nur geringe Schüttgewichte auf, was zu höheren Verpackungsvolumina sowie Transport- und Lagerkapazitäten führt. Auch die Fließfähigkeit sprühgetrockneter Granulate ist aufgrund ihrer unregelmäßigen Oberflächenstruktur nicht optimal, was sich auch auf ihr optisches Erscheinungsbild auswirkt. Sprühtrocknungsverfahren weisen eine weitere Reihe von Nachteilen auf, so daß es nicht an Versuchen gefehlt hat, die Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln völlig ohne Sprühtrocknung durchzuführen oder zumindest möglichst geringe Anteile an Sprühtrocknungsprodukten im Fertigprodukt zu haben.

So beschreibt *W.Hermann de Groot, I. Adami, G.F. Moretti "The Manufacture of Modern Detergent Powders"*, Hermann de Groot Academic Publisher, Wassenaar, 1995, Seite 102 ff. verschiedene Misch- und Granuliertverfahren zur Herstellung von Wasch- und Reini-

gungsmitteln. Diese Verfahren haben die Gemeinsamkeit, daß vorgemischte Feststoffe unter Zusatz der flüssigen Inhaltsstoffe granuliert und gegebenenfalls nachgetrocknet werden.

Auch in der Patentliteratur existiert ein breiter Stand der Technik zur Non-Tower-Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln. Insbesondere zu unterschiedlichen Apparaten, die unter variierenden Bedingungen betrieben werden, zu unterschiedlichen Granulationshilfsmitteln und deren Aufbringung auf im Mischer vorgelegte Feststoffe sowie zu Kombinationen von Inhaltsstoffen mit physikalischen Bedingungen, die während der Granulation einzuhalten sind, lassen sich viele Veröffentlichungen finden.

So beschreibt das europäische Patent **EP 642 576** (Henkel) eine zweistufige Granulierung in zwei hintereinander geschalteten Mischer/Granulatoren, wobei in einem ersten, niedertourigen Granulator 40-100 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Bestandteile, der festen und flüssigen Bestandteile vorgranuliert und in einem zweiten, hochtourigen Granulator das Vorgranulat ggf. mit den restlichen Bestandteilen vermischt und in ein Granulat überführt wird wobei folgende Verfahrensparameter eingehalten werden: Granulierung im ersten Mischer bei Umfangsgeschwindigkeiten der Werkzeuge von 2-7 m/s über 0.5-10 min, im zweiten Mischer bei Umfangsgeschwindigkeiten von 8-35 m/s über 0.1-30 (0.5-2) s; Temperatur des Vorgranulats beim Eintritt in die zweite Granulierungsstufe 30-60 °C.

Gemäß der Lehre des europäischen Patents **EP 560 802** (Henkel) können tensidhaltige Zeolithgranulate mit Schüttgewichten von 750 bis 1000 g/l dadurch hergestellt werden, daß man als Granulierflüssigkeit eine Mischung aus Wasser, Tensiden und (co-)polymeren Carboxylaten verwendet, wobei der Gehalt der Granulierflüssigkeit an Tensiden mindestens 10 Gew.-% beträgt. Die Zuführung der Granulierflüssigkeit erfolgt nach der Lehre dieser Schrift durch eine Sprühdüse.

Aus der europäischen Patentanmeldung **EP-A-0 402 111** (Procter & Gamble) ist ein Granulationsverfahren zur Herstellung von Tensidgranulaten bekannt, in dem Tenside, Wasser und optional feine Pulver zu einem Teig vermischt werden, der durch Zusatz eines „deag-

glomerating agent“ (feinteiliges Pulver) in einem Hochgeschwindigkeitsmischer granuliert wird.

Die europäischen Patentanmeldung **EP-A-0 508 543** (Procter & Gamble) nennt ein Verfahren, in dem eine Tensidsäure mit einem Überschuß an Alkali zu einer mindestens 40 Gew.-%igen Tensidpaste neutralisiert wird, die anschließend konditioniert und granuliert wird, wobei eine Direktkühlung mit Trockeneis oder flüssigem Stickstoff erfolgt.

Tensidmischungen, die nachfolgend auf feste Absorbentien aufgesprüht werden und Waschmittelzusammensetzungen bzw. Komponenten hierfür liefern, werden auch in der **EP 265 203** (Unilever) beschrieben. Die in dieser Schrift offenbarten flüssigen Tensidmischungen enthalten Natrium- oder Kaliumsalze von Alkylbenzolsulfonsäuren oder Alkylschwefelsäuren in Mengen bis zu 80 Gew.-%, ethoxylierte Niotenside in Mengen bis zu 80 Gew.-% sowie maximal 10 Gew.-% Wasser.

Ähnliche Tensidmischungen werden auch in der älteren **EP 211 493** (Unilever) offenbart. Nach der Lehre dieser Schrift enthalten die aufzusprühenden Tensidmischungen zwischen 40 und 92 Gew.-% einer Tensidmischung sowie mehr als 8 bis maximal 60 Gew.-% Wasser. Die Tensidmischung besteht ihrerseits zu mindestens 50% aus polyalkoxylierten Niotensiden und ionischen Tensiden.

In der europäischen Patentschrift **EP 772 674** (Henkel KGaA) wird ein Verfahren zur Herstellung von Tensidgranulaten durch Sprühtrocknung beschrieben, bei dem Anionentensidsäure(n) und hochkonzentrierte alkalische Lösungen getrennt mit einem gasförmigen Medium beaufschlagt und in einer Mehrstoffdüse vermischt, neutralisiert und durch Versprühen in einen Heißgasstrom sprühgetrocknet werden. Die so erhaltenen feinteiligen Tensidpartikel werden anschließend in einem Mischer zu Granulaten mit Schüttgewichten oberhalb 400 g/l agglomeriert.

Der vorliegenden Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, das es gestattet, Tensidgranulate für Wasch- und Reinigungsmittel ohne oder mit reduziertem Einsatz von Sprühtrocknungsschritten herzustellen. Das bereitzustellende Verfahren

sollte dabei universell einsetzbar und hinsichtlich der einsetzbaren Feststoffe und Granulierflüssigkeiten möglichst keinen Einschränkungen unterworfen sein, den Nachteil der energieaufwendigen Wasserverdampfung aber weitestgehend vermeiden.

Die Lösung dieser unterschiedlichen Aufgaben gelingt in einem Misch- und Granulierprozeß, bei dem eine tensidhaltige fließfähige Komponente durch Beaufschlagung mit einem gasförmigen Medium zu einem Schaum aufgeschäumt wird, welcher als Granulierhilfsmittel dient. Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Tensidgranulaten, bei dem eine tensidhaltige fließfähige Komponente mit einem gasförmigen Medium beaufschlagt wird, wobei die tensidhaltige fließfähige Komponente durch das gasförmige Medium aufgeschäumt und der entstehende tensidhaltige Schaum nachfolgend auf ein in einem Mischer vorgelegtes Feststoffbett gegeben wird.

Die erfindungsgemäße Verfahrensführung hat dabei gegenüber dem Einsatz herkömmlicher Granulierflüssigkeiten erhebliche Vorteile. Durch den Einsatz eines „Granulierschaumes“ anstelle herkömmlicher Granulierflüssigkeiten wird eine deutlich homogenere Flüssigkeitsverteilung auf dem Feststoffbett erreicht. Die Partikel des Feststoffbetts werden besser benetzt und es wird insgesamt weniger Granulierflüssigkeit zur Ausbildung der Granulate benötigt, so daß auf nachfolgende Trocknungsschritte verzichtet werden kann. Ein weiterer Vorteil ist die homogenere Teilchengrößenverteilung der entstehenden Granulate, da durch den Einsatz des Granulierschaums die Überagglomeration und die Ausbildung von Klumpen vermieden wird. Zusätzlich werden Staub- und Feinanteile effektiver gebunden, so daß die Ausbeuten an Granulaten im gewünschten Teilchengrößenbereich (ca. 400 bis 1600 µm) gegenüber herkömmlichen Flüssiggranulationen deutlich verbessert werden. Im Gegensatz zur herkömmlichen Granulation mit Granulierflüssigkeiten, die zerstäubt oder versprüht werden müssen, erlaubt das erfindungsgemäße Verfahren auch den Einsatz deutlich viskoserer Granulierflüssigkeiten ohne verfahrenstechnische Probleme. Einzelheiten hierzu werden weiter unten ausgeführt. Dabei kennzeichnet der Begriff „fließfähig“ im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Komponenten, welche eine meßbare Viskosität aufweisen, also ohne äußere Behältnisse nicht formstabil und schnittfest sind. „Fließfähig“ im Sinne der vorliegenden Anmeldung sind daher insbesondere Flüssigkeiten mit Viskositäten unter 20000 mPas.

Der im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendete Begriff „Schaum“ kennzeichnet Gebilde aus gasgefüllten, kugel- oder polyederförmigen Zellen (Poren), welche durch flüssige, halbflüssige oder hochviskose Zellstege begrenzt werden.

Wenn die Volumenkonzentration des den Schaum bildenden Gases bei homodisperser Verteilung kleiner als 74% ist, so sind die Gasblasen wegen der oberflächenverkleinernden Wirkung der Grenzflächenspannung kugelförmig. Oberhalb der Grenze der dichtesten Kugelpackung werden die Blasen zu polyedrischen Lamellen deformiert, die von ca. 4–600 nm dünnen Häutchen begrenzt werden. Die Zellstege, verbunden über sogenannte Knotenpunkte, bilden ein zusammenhängendes Gerüst. Zwischen den Zellstegen spannen sich die Schaumlamellen (geschlossenzelliger Schaum). Werden die Schaumlamellen zerstört oder fließen sie am Ende der Schaumbildung in die Zellstege zurück, erhält man einen offenzelligen Schaum. Schäume sind thermodynamisch instabil, da durch Verkleinerung der Oberfläche Oberflächenenergie gewonnen werden kann. Die Stabilität und damit die Existenz der erfindungsgemäßen Schäume ist somit davon abhängig, wie weit es gelingt, ihre Selbstzerstörung zu verhindern.

Zur Erzeugung des Schaums wird das gasförmige Medium in die tensidhaltige fließfähige Komponente eingeblasen, oder man erreicht die Aufschäumung durch intensives Schlagen, Schütteln, Verspritzen oder Rühren der Flüssigkeit in der betreffenden Gasatmosphäre. Aufgrund der leichteren und besser kontrollier- und durchführbaren Aufschäumung ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Schaumerzeugung durch das Einblasen des gasförmigen Mediums („Begasung“) gegenüber den anderen Varianten deutlich bevorzugt. Die Begasung erfolgt dabei je nach gewünschter Verfahrensvariante kontinuierlich oder diskontinuierlich über Lochplatten, Sinterscheiben, Siebeinsätze, Venturidüsen oder andere übliche Systeme.

Als gasförmiges Medium zum Aufschäumen können beliebige Gase oder Gasgemische eingesetzt werden. Beispiele für in der Technik eingesetzte Gase sind Stickstoff, Sauerstoff, Edelgase und Edelgasgemische wie beispielsweise Helium, Neon, Argon und deren Mischungen, Kohlendioxid usw.. Aus Kostengründen wird das erfindungsgemäße Verfahren vorzugsweise mit Luft als gasförmigem Medium durchgeführt. Wenn die aufzuschäu-

menden Komponenten oxidationsstabil sind, kann das gasförmige Medium auch ganz oder teilweise aus Ozon bestehen, wodurch oxidativ zerstörbare Verunreinigungen oder Verfärbungen in den aufzuschäumenden tensidhaltigen fließfähigen Komponenten beseitigt oder ein Keimbefall dieser Komponenten verhindert werden können.

Das erfindungsgemäße Verfahren beinhaltet die voneinander unabhängigen Teilschritte der Erzeugung von Schaum aus einer tensidhaltigen fließfähigen Komponente und die nachfolgende Zugabe auf ein in einem Mischer bewegtes Feststoffbett, wobei der Schaum als Granulierhilfsmittel dient. Die Inhaltsstoffe des im ersten Teilschritt erzeugten tensidhaltigen Schaums werden nachfolgend beschrieben.

Die tensidhaltige fließfähige Komponente enthält grenzflächenaktive Substanzen aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, zwitterionischen oder kationischen Tenside, wobei anionische Tenside aus ökonomischen Gründen und aufgrund ihres Leistungsspektrums deutlich bevorzugt sind. Der Gehalt der fließfähigen tensidhaltigen Komponente an Tensid(en) kann dabei innerhalb breiter Grenzen variieren. Erfindungsgemäß sind Verfahren bevorzugt, bei denen die tensidhaltige fließfähige Komponente ein oder mehrere Tenside aus der Gruppe der anionischen und/oder nichtionischen und/oder kationischen und/oder amphoteren Tenside in Mengen von 20 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise von 50 bis 95 Gew.-% und insbesondere von 60 bis 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf die tensidhaltige Komponente, enthält. Wie vorstehend erwähnt, sind erfindungsgemäße Verfahrensvarianten bevorzugt, bei denen die tensidhaltige fließfähige Komponente anionische(s) Tensid(e) in Mengen von 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise von 20 bis 85 Gew.-% und insbesondere von 30 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf die tensidhaltige Komponente, enthält.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C<sub>9-13</sub>-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C<sub>12-18</sub>-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C<sub>12-18</sub>-Alkanen beispielsweise durch



Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von  $\alpha$ -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die  $\alpha$ -sulfonylierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet. Erfindungsgemäß sind Verfahren bevorzugt, bei denen die tensidhaltige fließfähige Komponente Alkalimetallsalze von Alkylbenzolsulfonsäuren in Mengen von 20 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 85 Gew.-% und insbesondere von 40 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf die tensidhaltige Komponente, enthält.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfurierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfurierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der  $C_{10}$ - $C_{20}$ -Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die eine analoge Umweltverträglichkeit besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die  $C_{12}$ - $C_{16}$ -Alkylsulfate und  $C_{12}$ - $C_{15}$ -Alkylsulfate sowie  $C_{14}$ - $C_{15}$ -Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß der US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN<sup>®</sup> erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten  $C_{7-21}$ -Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte  $C_{9-11}$ -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder  $C_{12-18}$ -Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind ge-

eignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C<sub>8-18</sub>-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Bei der Auswahl der anionischen Tenside, die in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern zum Einsatz kommen, stehen der Formulierungsfreiheit keine einzuhaltenden Rahmenbedingungen im Weg. In bevorzugten Verfahrensvarianten weist die tensidhaltige Komponente jedoch einen Gehalt an Seife auf, der 0,2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der entstehenden Granulate, übersteigt. In besonders bevorzugten Verfahren enthält die tensidhaltige fließfähige Komponente zusätzlich Seifen in Mengen

von 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die tensidhaltige Komponente.

Bevorzugt einzusetzende anionische Tenside sind generell die Alkylbenzolsulfonate und Fettalkoholsulfate, wobei bevorzugte Tensidgranulate mehr als 5 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 15 Gew.-% und insbesondere mehr als 25 Gew.-% Alkylbenzolsulfonat(e) und/oder Fettalkoholsulfat(e), jeweils bezogen auf das Granulatgewicht, enthalten

Neben den anionischen Tensiden sind die nichtionischen Tenside die wichtigsten grenzflächenaktiven Verbindungen. Zusätzlich zu Aniontensiden oder auch an ihrer Stelle kann die tensidhaltige fließfähige Komponente nichtionische(s) Tensid(e) enthalten, wobei Verfahren bevorzugt sind, in denen die tensidhaltige fließfähige Komponente nichtionische(s) Tensid(e) in Mengen von 1 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 70 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die tensidhaltige Komponente, enthält.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C<sub>12-14</sub>-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C<sub>9-11</sub>-Alkohol mit 7 EO, C<sub>13-15</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C<sub>12-18</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C<sub>12-14</sub>-Alkohol mit 3 EO und C<sub>12-18</sub>-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen

nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Die Verwendung alkoxylierter Niotenside ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt. Verfahrensvarianten, bei denen die tensidhaltige fließfähige Komponente alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte nichtionische Tenside in Mengen von 20 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 85 Gew.-% und insbesondere von 40 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf die tensidhaltige Komponente, enthält, weisen dabei Vorteile auf, wobei Verfahren besonders bevorzugt sind, bei denen die tensidhaltige fließfähige Komponente als ethoxylierte nichtionische Tenside die Umsetzungsprodukte von C<sub>8-22</sub>-Fettalkoholen, vorzugsweise C<sub>12-20</sub>-Fettalkoholen und insbesondere C<sub>14-18</sub>-Fettalkoholen mit 1 bis 30 Mol Ethylenoxid, vorzugsweise 2 bis 20 Mol Ethylenoxid und insbesondere 5 bis 10 Mol Ethylenoxid, in Mengen von 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 20 bis 75 Gew.-% und insbesondere von 30 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf die tensidhaltige Komponente, enthält.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung **JP 58/217598** beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung **WO-A-90/13533** beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Eine weitere Klasse von nichtionischen Tensiden, die vorteilhaft eingesetzt werden kann, sind die Alkylpolyglycoside (APG). Einsetzbare Alkylpolyglycoside genügen der allgemeinen Formel RO(G)<sub>z</sub>, in der R für einen linearen oder verzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Glycosidierungs-

grad  $z$  liegt dabei zwischen 1,0 und 4,0, vorzugsweise zwischen 1,0 und 2,0 und insbesondere zwischen 1,1 und 1,5.

Bevorzugt eingesetzt werden lineare Alkylpolyglucoside, also Alkylpolyglycoside, in denen der Polyglycosylrest ein Glucoserest und der Alkylrest ein n-Alkylrest ist.

Die erfindungsgemäßen Tensidgranulate können bevorzugt Alkylpolyglycoside enthalten, wobei Gehalte der Granulate an APG über 0,2 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Granulat, bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Tensidgranulate enthalten APG in Mengen von 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%.

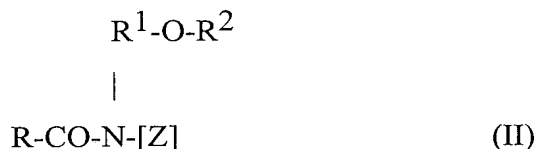
Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $R^1$  für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^1$  für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und  $\text{R}^2$  für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei  $\text{C}_{1-4}$ -Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung **WO-A-95/07331** durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Die tensidhaltige fließfähige Komponente kann erfindungsgemäß vollständig aus einem oder mehreren Tensiden bestehen und damit frei von nichttensidischen Verbindungen sein. Es ist erfindungsgemäß aber auch möglich, weitere Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln in die tensidhaltige Komponente zu inkorporieren. Neben Aktiv- und Wirksubstanzen kann die tensidhaltige Komponente herstellungsbedingt auch Wasser enthalten, wobei dieses Wasser zur Einstellung vorteilhafter Viskositätswerte oder zur Optimierung des Aufschäumvorgangs der tensidhaltigen Komponente auch zugesetzt werden kann. In bevorzugten Verfahren enthält die tensidhaltige fließfähige Komponente allerdings weniger als 20 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 15 Gew.-% und insbesondere weniger als 10 Gew.-% Wasser, jeweils bezogen auf die tensidhaltige Komponente.

Insbesondere sogenannte „Kleinkomponenten“ können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren vorteilhaft über den als Granulierflüssigkeit dienenden Schaum in die Tensidgranulate eingebracht werden. In bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren enthält die tensidhaltige fließfähige Komponente weitere Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere Stoffe aus der Gruppe der Komplexbildner, Polymere, optischen Aufheller, Farb- und Duftstoffe und Alkalien. Diese bevorzugt der tensidhaltigen fließfähigen Komponente zuzusetzenden Kleinkomponenten werden weiter unten beschrieben.

Das Aufschäumen der fließfähigen tensidhaltigen Komponente kann je nach gewünschten Eigenschaften des Schaums bei Raumtemperatur oder unter Kühlung bzw. Erwärmung erfolgen. Bevorzugte Verfahrensvarianten werden so durchgeführt, daß die aufzuschäumende tensidhaltige fließfähige Komponente vor der Aufschäumung Temperaturen von 20 bis 120°C, vorzugsweise von 30 bis 90°C und insbesondere von 50 bis 75°C, aufweist. Durch die Auswahl der Inhaltsstoffe kann die Viskosität der tensidhaltigen Komponente in breiten Grenzen variiert werden, wobei dünnflüssigere tensidhaltige Komponenten in der Regel weniger stabile Schäume liefern.

Wie bereits oben erwähnt, ist es ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß im Gegensatz zu herkömmlichen Granulationsverfahren auch Granulierflüssigkeiten eingesetzt werden können, deren Viskosität hoch ist. So sind im erfindungsgemäßen Verfahren tensidhaltige Flüssigkomponenten einsetzbar, deren Viskosität oberhalb von 100 mPas liegt, aber auch Flüssigkomponenten mit Viskositäten über 1000 mPas, ja sogar über 5000 mPas, lassen sich erfindungsgemäß aufschäumen und in Form des „Granulierschaums“ problemlos als Granulationshilfsmittel einsetzen. Interessant ist das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere auch dann, wenn zwei flüssige Komponenten eingesetzt werden sollen, deren Mischung eine zu hohe Viskosität aufweisen würde, oder die bei Mischung Gelphasen ausbilden. Hier kann erfindungsgemäß eine tensidhaltige Flüssigkomponente aufgeschäumt werden und dieser Schaum mit dem aus einer weiteren Flüssigkomponente erzeugten Schaum vereinigt werden, der dann als Granulierschaum dient. Dabei ist es nicht zwingend notwendig, daß die zweite Flüssigkomponente tensidhaltig ist, aus Gründen der Schaumstabilität kann dies aber bevorzugt sein. Das Problem einer für die feinporige Aufschäumung zu hohen Viskosität gesamten Mischung wird dadurch elegant umgangen.

Die fließfähige tensidhaltige Komponente wird durch das gasförmige Medium zu einem Schaum aufgeschäumt, wobei Flüssigkeit und gasförmiges Medium in variierenden Mengen bzw. Verhältnissen zueinander eingesetzt werden können. Aus verfahrenstechnischer Sicht ist es bevorzugt, zur Schaumerzeugung das gasförmige Medium jeweils in Mengen von mindestens 20 Vol.-%, bezogen auf die aufzuschäumende Flüssigkeitsmenge, einzusetzen.

Soll also beispielsweise ein Liter einer tensidhaltigen Komponente aufgeschäumt werden, werden vorzugsweise mindestens 200 ml gasförmiges Medium zum Aufschäumen verwendet. In bevorzugten Verfahren liegt die Menge an gasförmigem Medium deutlich über diesem Wert, so daß Verfahren bevorzugt sind, bei denen die zur Aufschäumung eingesetzte Gasmenge das ein- bis dreihundertfache, vorzugsweise das fünf- bis zweihundertfache und insbesondere das zehn- bis einhundertfache des Volumens der aufzuschäumenden Flüssigkeitsmenge ausmacht. Wie weiter oben bereits erwähnt, wird als gasförmiges Medium hierbei vorzugsweise Luft eingesetzt. Es ist aber auch möglich, andere Gase oder Gasgemische zur Aufschäumung einzusetzen. Beispielsweise kann es bevorzugt sein, Luft oder mit Sauerstoff angereicherte Luft über einen Ozonisator zu leiten, bevor das Gas zum Aufschäumen eingesetzt wird. Auf diese Weise kann man Gasgemische herstellen, die beispielsweise 0,1 bis 4 Gew.-% Ozon enthalten. Der Ozongehalt des Aufschäumgases führt dann zur oxidativen Zerstörung unerwünschter Bestandteile in den aufzuschäumenden Flüssigkeiten. Insbesondere bei teilweise verfärbten Aniontensidsäuren kann durch die Beimischung von Ozon eine deutliche Aufhellung erreicht werden.

Zur Aufschäumung des oben beispielhaft zitierten Liters der tensidhaltigen Komponente werden somit bevorzugt 1 bis 300 Liter, vorzugsweise 5 bis 200 Liter und insbesondere 10 bis 100 Liter Luft eingesetzt.

Über die Temperatur der aufzuschäumenden Flüssigkeit einerseits und die Temperatur des gasförmigen Mediums andererseits kann die Temperatur des entstehenden Schaums gesteuert werden. In bevorzugten Varianten des erfindungsgemäßen Verfahrens weist der entstehende Schaum Temperaturen unterhalb 115°C, vorzugsweise zwischen 20 und 80°C und insbesondere zwischen 30 und 70°C, auf.



Der entstehende Schaum, der im nächsten Verfahrensschritt als Granulationshilfsmittel eingesetzt wird, läßt sich durch weitere physikalische Parameter charakterisieren. So ist es beispielsweise bevorzugt, daß der Schaum eine Dichte unterhalb von  $0,80 \text{ gcm}^{-3}$ , vorzugsweise von  $0,10$  bis  $0,6 \text{ gcm}^{-3}$  und insbesondere von  $0,30$  bis  $0,55 \text{ gcm}^{-3}$ , aufweist. Es ist weiterhin bevorzugt, daß der Schaum mittlere Porengrößen unterhalb  $10 \text{ mm}$ , vorzugsweise unterhalb  $5 \text{ mm}$  und insbesondere unterhalb  $2 \text{ mm}$ , aufweist.

Die genannten physikalischen Parameter der Temperatur, der Dichte und der mittleren Porengröße charakterisieren den Schaum zum Zeitpunkt seines Entstehens. Vorzugsweise wird die Verfahrensführung allerdings so gewählt, daß der Schaum die genannten Kriterien auch noch bei der Zugabe in den Mischer erfüllt.

Hierbei sind Verfahrensführungen möglich, bei denen der Schaum nur eines oder zwei der genannten Kriterien bei der Zugabe in den Mischer erfüllt, bevorzugt liegen aber sowohl die Temperatur, als auch die Dichte und die Porengröße in den genannten Bereichen, wenn der Schaum in den Mischer gelangt.

Der Schaum wird nach seiner Entstehung auf ein in einem Mischer vorgelegtes Feststoffbett gegeben und dient dort als Granulationshilfsmittel. Diese Verfahrensstufe kann in den unterschiedlichsten Misch- und Granuliertvorrichtungen durchgeführt werden, wie weiter unten ausführlich beschrieben wird. Das im Mischer vorgelegte Feststoffbett kann dabei sämtliche in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Stoffe enthalten. Auf diese Weise können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren fertige Wasch- und Reinigungsmittel hergestellt werden. Üblicherweise werden aber bestimmte Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln nicht mit granuliert, um unerwünschte Reaktionen dieser Bestandteile untereinander unter der mechanischen Einwirkung der Granulierwerkzeuge zu vermeiden. Inhaltsstoffe, die dem entstehenden Tensidgranulat üblicherweise erst nachträglich, d.h. im Anschluß an eine Granulation zugemischt werden, sind beispielsweise Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme und Schauminhibitoren.

Es ist bevorzugt, daß die erfindungsgemäß hergestellten Tensidgranulate neben dem Tensid Stoffe enthalten, welche im späteren Wasch- und Reinigungsmittel als Aktivsubstanzen

fungieren. In bevorzugten Verfahren enthält das im Mischer vorgelegte Feststoffbett daher einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe Gerüststoffe, insbesondere der Alkalimetallcarbonate, -sulfate und -silikate, der Zeolithe und der Polymere.

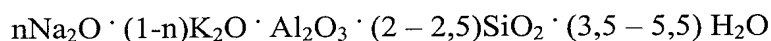
Neben den waschaktiven Substanzen sind Gerüststoffe die wichtigsten Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln. Im erfindungsgemäßen Verfahren können dabei alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Gerüststoffe im Feststoffbett enthalten sein, insbesondere also Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und – wenn keine ökologischen Bedenken gegen ihren Einsatz bestehen – auch die Phosphate.

Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung **EP-A-0 164 514** beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilikate  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  bevorzugt, wobei  $\beta$ -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung **WO-A-91/08171** beschrieben ist.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/ Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar

scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung **DE-A- 44 00 024** beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP<sup>®</sup> (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX<sup>®</sup> vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Tripolyphosphate.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citro-

nensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Das im Mischer vorgelegte Feststoffbett kann auch compoundierte Rohstoffe enthalten, d.h. Inhaltsstoffe, die selbst Verfahrensendprodukt vorheriger Verfahrensschritte sind. Neben granulierten, kompaktierten oder extrudierten Rohstoffen bieten sich sprühgetrocknete Basispulver als Bestandteil des im Mischer vorgelegten Feststoffbetts an. Diese sprühgetrockneten Basispulver können dabei tensidfrei sein (beispielsweise Polymercompounds), enthalten aber vorzugsweise Tenside. Sollen solche sprühgetrockneten Basispulver eingesetzt werden, so enthält das im Mischer vorgelegte Feststoffbett bezogen auf die im Mischer vorgelegten Feststoffe in bevorzugten Verfahrensvarianten die sprühgetrockneten Basispulver, vorzugsweise die tensidhaltigen sprühgetrockneten Basispulver, in Mengen von 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 70 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 60 Gew.-%.

Durch die Zugabe des Schaums und unter der Einwirkung der Mischerwerkzeuge wird ein Tensidgranulat gebildet. Dabei sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen der Tensidschaum im Gewichtsverhältnis Schaum:Feststoff von 1:100 bis 9:1, vorzugsweise von 1:30 bis 2:1 und insbesondere von 1:20 bis 1:1, auf das im Mischer vorgelegte Feststoffbett gegeben wird. Bei den bevorzugten Mengen an Granulierhilfsmittel (Tensidschaum) werden optimale Granulationsergebnisse erzielt.

Wie bereits erwähnt, läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren in einer Vielzahl üblicher Misch- und Granuliertvorrichtungen durchführen. Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignete Mischer sind beispielsweise Eirich<sup>®</sup>-Mischer der Serien R oder RV (Warenzeichen der Maschinenfabrik Gustav Eirich, Hardheim), der Schugi<sup>®</sup> Flexomix, die Fukae<sup>®</sup> FS-G-Mischer (Warenzeichen der Fukae Powtech, Kogyo Co., Japan), die Lödige<sup>®</sup> FM-, KM- und CB-Mischer (Warenzeichen der Lödige Maschinenbau GmbH, Paderborn) oder die Drais<sup>®</sup>-Serien T oder K-T (Warenzeichen der Drais-Werke GmbH, Mannheim). Einige bevorzugte Ausgestaltungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden nachfolgend beschrieben.

Beispielsweise ist es möglich und bevorzugt, das erfindungsgemäße Verfahren in einem niedertourigen Mischer/Granulator bei Umfangsgeschwindigkeiten der Werkzeuge von 2 m/s bis 7 m/s durchzuführen, wobei der tensidhaltige Schaum in einer Zeit zwischen 0,5 und 10 Minuten, vorzugsweise zwischen 1 und 7 Minuten und insbesondere zwischen 2 und 5 Minuten, auf das im Mischer vorgelegte Feststoffbett gegeben wird.

Alternativ kann in bevorzugten Verfahrensvarianten der tensidhaltige Schaum in einem hochtourigen Mischer/Granulator bei Umfangsgeschwindigkeiten von 8 m/s bis 35 m/s in einer Zeit zwischen 0,1 und 30 Sekunden, vorzugsweise bis 10 Sekunden und insbesondere zwischen 0,5 und 2 Sekunden, auf das im Mischer vorgelegte Feststoffbett gegeben werden.

Während die beiden vorstehend beschriebenen Verfahrensvarianten den Einsatz jeweils eines Mixers beschreiben, ist es erfindungsgemäß auch möglich, zwei Mixer miteinander zu kombinieren. So sind beispielsweise Verfahren bevorzugt, bei denen der tensidhaltige Schaum in einem ersten, niedertourigen Mischer/Granulator auf ein bewegtes Feststoffbett gegeben wird, wobei 40 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Bestandteile, der festen und flüssigen Bestandteile vorgranuliert und in einem zweiten, hochtourigen Mischer/Granulator das Vorgranulat aus der ersten Verfahrensstufe gegebenenfalls mit den restlichen festen und/oder flüssigen Bestandteilen vermischt und in ein Granulat überführt wird. Bei dieser Verfahrensvariante wird der tensidhaltige Schaum im ersten Mischer/Granulator auf ein Feststoffbett gegeben und die Mischung vorgranuliert. Die Zusammensetzung des Schaums und des im ersten Mischer vorgelegten Feststoffbetts sind dabei so gewählt, daß 40 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 90 Gew.-% und insbesondere 60 bis 80 Gew.-%, der festen und flüssigen Bestandteile, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Bestandteile, sich im „Vorgranulat“ befinden. Dieses „Vorgranulat“ wird nun im zweiten Mischer mit weiteren Feststoffen vermischt und unter Zugabe weiterer Flüssigkomponenten zum fertigen Tensidgranulat aufgranuliert. Hierbei ist es erfindungsgemäß möglich und bevorzugt, daß auch im zweiten Verfahrensschritt die flüssigen Bestandteile nicht als Flüssigkeit aufgedüst werden, sondern in Form eines Schaums als Granulationshilfsmittel („Granulierflüssigkeit“) dienen. Die Zusammensetzung des Schaums, der in den zweiten Mischer gegeben wird, kann dabei von der Zusam-

mensetzung des im ersten Mischer eingesetzten Schaums abweichen, so daß vorstehend beschriebene Verfahren bevorzugt sind, bei denen im zweiten, hochtourigen Mischer/Granulator das Vorgranulat aus der ersten Verfahrensstufe ebenfalls unter Zugabe eines tensidhaltigen Schaumes, dessen Zusammensetzung von dem in der ersten Verfahrensstufe eingesetzten Schaum abweichen kann, zum fertigen Granulat aufgranuliert wird.

Die genannte Reihenfolge niedertouriger-hochtouriger Mischer kann erfindungsgemäß auch umgekehrt werden, so daß ein erfindungsgemäßes Verfahren resultiert, in dem der tensidhaltige Schaum in einem ersten, hochtourigen Mischer/Granulator auf ein bewegtes Feststoffbett gegeben wird, wobei 40 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Bestandteile, der festen und flüssigen Bestandteile vorgranuliert und in einem zweiten, niedertourigen Mischer/Granulator das Vorgranulat aus der ersten Verfahrensstufe gegebenenfalls mit den restlichen festen und/oder flüssigen Bestandteilen vermischt und in ein Granulat überführt wird.

Bei dieser Verfahrensvariante ist das oben Gesagte analog anzuwenden, so daß auch hier Verfahren bevorzugt sind, in denen im zweiten, niedertourigen Mischer/Granulator das Vorgranulat aus der ersten Verfahrensstufe ebenfalls unter Zugabe eines tensidhaltigen Schaumes, dessen Zusammensetzung von dem in der ersten Verfahrensstufe eingesetzten Schaum abweichen kann, zum fertigen Granulat aufgranuliert wird.

Sämtliche vorstehend beschriebenen Ausgestaltungsvarianten des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich dabei batchweise oder kontinuierlich durchführen. In den vorstehend beschriebenen Ausgestaltungsvarianten des erfindungsgemäßen Verfahrens werden zum Teil hochtourige Mischer/Granulatoren eingesetzt. Es ist dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt, daß als hochtouriger Mischer ein Mischer verwendet wird, der sowohl eine Misch- als auch eine Zerkleinerungsvorrichtung aufweist, wobei die Mischwelle bei Umlaufgeschwindigkeiten von 50 bis 150 Umdrehungen/Minute, vorzugsweise von 60 bis 80 Umdrehungen/Minute und die Welle der Zerkleinerungsvorrichtung bei Umlaufgeschwindigkeiten von 500 bis 5000 Umdrehungen/Minute, vorzugsweise von 1000 bis 300 Umdrehungen/Minute, betrieben wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist hinsichtlich der Auswahl der einzusetzenden Inhaltsstoffe und ihrer Konzentration über einen breiten Bereich variierbar. Dessenungeachtet ist es bevorzugt, wenn erfindungsgemäß Tensidgranulate hergestellt werden, die Tensidgehalte oberhalb 10 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb 15 Gew.-% und insbesondere oberhalb 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Granulat, und Schüttgewichte oberhalb 600 g/l, vorzugsweise oberhalb 700 g/l und insbesondere oberhalb 800 g/l, aufweisen.

Das erfindungsgemäße Granulationsverfahren kann so durchgeführt werden, daß Teilchen vorbestimmter Größenverteilung resultieren. Hierbei sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen die Tensidgranulate eine Teilchengrößeverteilung aufweisen, bei der mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 60 Gew.-% und insbesondere mindestens 70 Gew.-% der Teilchen Größen im Bereich von 400 bis 1600 µm besitzen. Auch der Restfeuchtegehalt der erfindungsgemäß hergestellten Tensidgranulate kann durch die Auswahl der Rohstoffe vorbestimmt werden, so daß auf nachfolgende Trocknungsschritte verzichtet werden kann. In bevorzugten Verfahren weisen die Tensidgranulate Restgehalte an freiem Wasser von 2 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 4 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Tensidgranulat, auf. Der Restgehalt an freiem Wasser kann dabei beispielsweise mittels einer modifizierten UX-Methode (Sartorius MA 30, Programm 120°C über 10 Minuten) ermittelt werden.

Es ist nach dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich, Komponenten für Wasch- und Reinigungsmittel herzustellen, welche erst nach Abmischung mit weiteren Inhaltsstoffen das fertige Wasch- und Reinigungsmittel ergeben. Selbstverständlich können erfindungsgemäß aber auch Tensidgranulate hergestellt werden, welche für sich genommen bereits ein fertiges Wasch- und Reinigungsmittel (beispielsweise ein Textil-Colorwaschmittel) sind.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Tensidgranulate können nachfolgend mit weiteren Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln zum Fertigprodukt abgemischt werden. Diese Inhaltsstoffe können gegebenenfalls aber auch über das Fest-

stoffbett oder über den Tensidschaum direkt in die Tensidgranulate inkorporiert werden und werden nachfolgend beschrieben:

Neben den genannten Bestandteilen Tensid und Gerüststoffen sind insbesondere in Wasch- und Reinigungsmitteln übliche Inhaltsstoffe aus der Gruppe der Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren von Bedeutung.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser  $H_2O_2$  liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie  $H_2O_2$  liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- $\alpha$ -Naphthoesäure und Magnesium-monoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure,  $\epsilon$ -Phthalimidoperoxycaprinsäure [Phthaloiminoperoxyhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamidoperoxycaprinsäure, N-nonenylamidoperadipinsäure und N-nonenylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxycarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercaprinsäure) können eingesetzt werden.

Als Bleichmittel in Zusammensetzungen für das maschinelle Geschirrspülen können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit



Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydanthoin sind ebenfalls geeignet.

Um beim Waschen oder Reinigen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Cellulase-haltige Mi-

schungen von besonderem Interesse. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen.

Zusätzlich können auch Komponenten eingesetzt werden, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen (sogenannte soil repellents). Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

Die Wasch- und Reinigungsmittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolamino-Gruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylamino-Gruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstryl)-4'-(2-sulfostryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Farb- und Duftstoffe werden Wasch- und Reinigungsmitteln zugesetzt, um den ästhetischen Eindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Weichheitsleistung ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen,

z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzyl-carbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenyl-glycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Ionen,  $\alpha$ -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliol, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Üblicherweise liegt der Gehalt von Wasch- und Reinigungsmitteln an Farbstoffen unter 0,01 Gew.-%, während Duftstoffe bis zu 2 Gew.-% der gesamten Formulierung ausmachen können.

Die Duftstoffe können direkt in die Wasch- und Reinigungsmittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

Um den ästhetischen Eindruck von Wasch- und Reinigungsmitteln zu verbessern, können sie mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl

dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern, um diese nicht anzufärben.

Der im erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Schaum sowie sein Einsatz als Granulationshilfsmittel sind bislang im Stand der Technik nicht beschrieben. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Tensidschaum, erhältlich durch Beaufschlagung einer tensidhaltigen fließfähigen Komponente mit einem gasförmigen Medium, dadurch gekennzeichnet, daß der Schaum mittlere Porengrößen unterhalb 10 mm, vorzugsweise unterhalb 5 mm und insbesondere unterhalb 2 mm, aufweist.

Wie bereits bei der Beschreibung des erfindungsgemäßen Verfahrens hervorgehoben, ist ein Tensidschaum bevorzugt, bei dem das gasförmige Medium mindestens 20 Vol.-%, bezogen auf die aufzuschäumende Flüssigkeitsmenge, ausmacht. Bei einem besonders bevorzugten Tensidschaum macht das gasförmige Medium das ein- bis dreihundertfache, vorzugsweise das fünf- bis zweihundertfache und insbesondere das zehn- bis einhundertfache des Volumens der aufzuschäumenden Flüssigkeitsmenge aus.

Der erfindungsgemäße Tensidschaum ist vorzugsweise hoch-tensidhaltig. Tensidschäume, die Tensidgehalte von 50 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise von 60 bis 95 Gew.-% und insbesondere von 70 bis 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Schaums, aufweisen, sind hierbei bevorzugt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Tensidschäume als Granulationsflüssigkeit bei der Herstellung von Tensidgranulaten. Bezüglich der Mengenverhältnisse zwischen Granulationshilfsmittel (Tensidschaum) und Feststoffbett, der einzusetzenden Mischer und der im Feststoffbett einsetzbaren Inhaltsstoffe sei hier auf die obenstehenden Ausführungen verwiesen.

**Beispiele:**

Eine tensidhaltige, fließfähige Komponente der in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzung wurde bei einer Temperatur von 80°C in einen mit einem Rückschlagventil ausgerüsteten Rohrabschnitt eindosiert und über Sinterscheiben mit Druckluft (16 m<sup>3</sup>/h) aufgeschäumt. Der entstehende Schaum (Dichte: 0,45 gcm<sup>-3</sup>, Porengröße < 1 mm, Temperatur: 75°C) wurde im Verhältnis Schaum: Feststoff von ~ 1:4,7 in einen Pflugscharmischer mit 2 Messerköpfen (Typ KM300-D, Gebrüder Lödige, Paderborn) eindosiert, wobei der Schaum im Bereich des ersten Messerkopfes auf das bewegte Feststoffbett (Zusammensetzung siehe Tabelle 2) auftraf. Es entstand ein reinweißes, rieselfähiges Tensidgranulat, dessen Zusammensetzung in Tabelle 3 angegeben ist und dessen physikalische Eigenschaften in Tabelle 4 zusammengefaßt sind.

**Tabelle 1:** Zusammensetzung der fließfähigen Tensidkomponente [Gew.-%]

Na-C <sub>9-13</sub> -Alkylbenzolsulfonat	52,2
C <sub>12-18</sub> -Seife	5,4
C <sub>12-18</sub> -Fettalkohol mit 7 EO	28,8
HEDP*	2,3
Wasser	11,3

\* Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Tetranatriumsalz

**Tabelle 2:** Zusammensetzung des Feststoffbetts [Gew.-%]

Zeolith A (Wessalith <sup>®</sup> P, Degussa)	36,1
Natriumsulfat	32,0
Natriumcarbonat	21,2
Sokalan <sup>®</sup> CP 5, 50 %ig in Wasser**	10,7

\*\* Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer (BASF)

**Tabelle 3:** Zusammensetzung des Tensidgranulats [Gew.-%]

Na-C <sub>9-13</sub> -Alkylbenzolsulfonat	11,4
C <sub>12-18</sub> -Seife	1,3
C <sub>12-18</sub> -Fettalkohol mit 7 EO	6,3
Zeolith A (Wessalith <sup>®</sup> P, Degussa)	26,9
Natriumsulfat	25,6
Natriumcarbonat	17,0
HEDP*	0,5
Sokalan <sup>®</sup> CP 5	4,3
Wasser	6,7

**Tabelle 4:** Physikalische Daten des Tensidgranulats

Schüttgewicht [g/l]	840
Siebanalyse [Gew.-%]:	
> 1,6 mm	3
> 1,2 mm	9
> 0,8 mm	26
> 0,4 mm	40
< 0,4 mm	22
Farbe	reinweiß

Weitere Experimente im Produktionsmaßstab wurden mit tensidhaltigen, fließfähigen Komponenten der in Tabelle 5 angegebenen Zusammensetzung durchgeführt. Hierzu wurden die Komponenten jeweils getrennt bei einer Temperatur von 50°C in mit Rückschlagventil ausgerüsteten Rohrabschnitten eindosiert und über Sinterscheiben mit dem 50-fachen Volumen an Druckluft aufgeschäumt und miteinander vermischt. Der entstehende Schaum (Dichte: 0,5 gcm<sup>-3</sup>, Porengröße < 1 mm, Temperatur: 50°C) wurde in einen Pflugscharmischer mit 2 Messerköpfen (Typ KM300-D, Gebrüder Lödige, Paderborn) eindosiert, wobei der Schaum im Bereich des ersten Messerkopfes auf das bewegte Feststoffbett

(Zusammensetzung siehe Tabelle 6) auftraf und die Mischerwerkzeuge mit Umfangsgeschwindigkeiten von 3 m/s bewegt wurden. Die kontinuierliche Granulation wurde mit einem Massenauswurf von 1 t/h gefahren. Es entstanden wiederum reinweiße, rieselfähige Tensidgranulate, deren Zusammensetzung in Tabelle 7 angegeben ist und deren physikalische Eigenschaften in Tabelle 8 zusammengefaßt sind.

**Tabelle 5:** Zusammensetzung der fließfähigen Tensidkomponenten [Gew.-%]

	<b>E2</b>	<b>E3</b>	<b>E4</b>	<b>E5</b>	<b>E6</b>
Natriumsilikatlösung, 30 Gew.-%ig	-	31,2	25,9	-	-
Sokalan <sup>®</sup> CP 5 *	-	-	22,3	-	-
C <sub>12-14</sub> -Alkyl-1,4-glucosid **	-	-	-	-	39,2
C <sub>12-18</sub> -Fettalkohol mit 7 EO	10	68,8	51,8	100	60,8

\* Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer (BASF), 40 Gew.-%ige Lösung in Wasser

\*\* 5 Gew.-%ige Lösung in Wasser

**Tabelle 6:** Zusammensetzung des Feststoffbetts [Gew.-%]

	<b>E2</b>	<b>E3</b>	<b>E4</b>	<b>E5</b>	<b>E6</b>
Turmpulver *	79,9	80,9	81,7	86,9	79,9
Zeolith A (Wessalith <sup>®</sup> P, Degussa)	3,8	3,8	3,9	3,8	3,8
Polyethylenglycol 4000	2,3	2,3	-	-	2,3
Natriumcitrat	4,7	3,6	4,8	-	4,7
Fettalkoholsulfat-Compound **	9,3	9,4	9,6	9,3	9,3

\* Zusammensetzung (Gew.-%):

C <sub>9-13</sub> -Alkylbenzolsulfonat	22,8
Seife	1,3
C <sub>12-18</sub> -Talgalkohol mit 5 EO	1,3
Natriumsulfat	3,8
Zeolith A	46,4
Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer	8,0
Na-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat	1,0
NaOH, wasserfreie Aktivsubstanz	0,5
optischer Aufheller	0,44
Wasser, Salze	Rest

\*\*      Zusammensetzung:    92 Gew.-%    C<sub>12-18</sub>-Fettalkoholsulfat  
                                       3 Gew.-%    Natriumcarbonat  
                                       5 Gew.-%    Salze, Wasser

**Tabelle 7:** Zusammensetzung der Tensidgranulate [Gew.-%]

	<b>E2</b>	<b>E3</b>	<b>E4</b>	<b>E5</b>	<b>E6</b>
Schaum (Tabelle 5)	6,4	9,1	11,9	6,4	9,8
Feststoffe (Tabelle 6)	93,6	90,9	88,1	93,6	90,2

**Tabelle 8:** Physikalische Daten der Tensidgranulate

	<b>E2</b>	<b>E3</b>	<b>E4</b>	<b>E5</b>	<b>E6</b>
Schüttgewicht [g/l]	615	544	562	556	515
Siebanalyse [Gew.-%]:					
> 1,6 mm	2	6	3	5	6
> 1,2 mm	7	17	12	14	17
> 0,8 mm	21	34	32	33	31
> 0,4 mm	32	40	48	47	35
< 0,4 mm	38	3	5	1	11
Farbe	reinweiß	reinweiß	reinweiß	reinweiß	reinweiß



**Patentansprüche:**

1. **Verfahren zur Herstellung von Tensidgranulaten**, wobei eine tensidhaltige fließfähige Komponente mit einem gasförmigen Medium beaufschlagt wird, **dadurch gekennzeichnet, daß** die tensidhaltige fließfähige Komponente durch das gasförmige Medium aufgeschäumt und der entstehende tensidhaltige Schaum nachfolgend auf ein in einem Mischer vorgelegtes Feststoffbett gegeben wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die tensidhaltige fließfähige Komponente ein oder mehrere Tenside aus der Gruppe der anionischen und/oder nicht-ionischen und/oder kationischen und/oder amphoteren Tenside in Mengen von 20 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise von 50 bis 95 Gew.-% und insbesondere von 60 bis 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf die tensidhaltige Komponente, enthält.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die tensidhaltige fließfähige Komponente anionische(s) Tensid(e) in Mengen von 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise von 20 bis 85 Gew.-% und insbesondere von 30 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf die tensidhaltige Komponente, enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die tensidhaltige fließfähige Komponente Alkalimetallsalze von Alkylbenzolsulfonsäuren in Mengen von 20 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 85 Gew.-% und insbesondere von 40 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf die tensidhaltige Komponente, enthält.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die tensidhaltige fließfähige Komponente zusätzlich Seifen in Mengen von 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die tensidhaltige Komponente, enthält.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die tensidhaltige fließfähige Komponente nichtionische(s) Tensid(e) in Mengen von 1 bis 100

Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 70 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die tensidhaltige Komponente, enthält.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die tensidhaltige fließfähige Komponente alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte nichtionische Tenside in Mengen von 20 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 85 Gew.-% und insbesondere von 40 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf die tensidhaltige Komponente, enthält.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die tensidhaltige fließfähige Komponente als ethoxylierte nichtionische Tenside die Umsetzungsprodukte von C<sub>8-22</sub>-Fettalkoholen, vorzugsweise C<sub>12-20</sub>-Fettalkoholen und insbesondere C<sub>14-18</sub>-Fettalkoholen mit 1 bis 30 Mol Ethylenoxid, vorzugsweise 2 bis 20 Mol Ethylenoxid und insbesondere 5 bis 10 Mol Ethylenoxid, in Mengen von 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 20 bis 75 Gew.-% und insbesondere von 30 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf die tensidhaltige Komponente, enthält.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die tensidhaltige fließfähige Komponente weniger als 20 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 15 Gew.-% und insbesondere weniger als 10 Gew.-% Wasser, jeweils bezogen auf die tensidhaltige Komponente, enthält.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die tensidhaltige fließfähige Komponente weitere Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere Stoffe aus der Gruppe der Komplexbildner, Polymere, optischen Aufheller, Farb- und Duftstoffe und Alkalien, enthält.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Aufschäumung eingesetzte Gasmenge das ein- bis dreihundertfache, vorzugsweise das fünf- bis zweihundertfache und insbesondere das zehn- bis einhundertfache des Volumens der aufzuschäumenden Menge der tensidhaltigen fließfähigen Komponente ausmacht.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß als gasförmiges Medium Luft eingesetzt wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die aufzuschäumende tensidhaltige fließfähige Komponente vor der Aufschäumung Temperaturen von 20 bis 120°C, vorzugsweise von 30 bis 90°C und insbesondere von 50 bis 75°C, aufweist.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß eine tensidhaltige Flüssigkomponente aufgeschäumt wird und der entstandene Schaum mit einem aus einer weiteren Flüssigkomponente erzeugten Schaum vereinigt wird, der dann als Granulierschaum dient.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite aufzuschäumende Flüssigkomponente tensidhaltig ist.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der tensidhaltige Schaum Temperaturen unterhalb von 115°C, vorzugsweise zwischen 20 und 80°C und insbesondere zwischen 30 und 70°C, aufweist.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der tensidhaltige Schaum eine Dichte unterhalb von  $0,80 \text{ gcm}^{-3}$ , vorzugsweise von  $0,10$  bis  $0,60 \text{ gcm}^{-3}$  und insbesondere von  $0,30$  bis  $0,55 \text{ gcm}^{-3}$ , aufweist.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der tensidhaltige Schaum mittlere Porengrößen unterhalb 10 mm, vorzugsweise unterhalb 5 mm und insbesondere unterhalb 2 mm, aufweist.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß der tensidhaltige Schaum die genannten Kriterien bei Zugabe in den Mischer erfüllt.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß das im Mischer vorgelegte Feststoffbett einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe Gerüststoffe, insbesondere der Alkalimetallcarbonate, -sulfate und -silikate, der Zeolithe und der Polymere, enthält.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß das im Mischer vorgelegte Feststoffbett sprühgetrocknete Basispulver, vorzugsweise tensidhaltige sprühgetrocknete Basispulver, in Mengen von 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 70 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die im Mischer vorgelegten Feststoffe, enthält.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß der tensidhaltige Schaum im Gewichtsverhältnis Schaum:Feststoff von 1:100 bis 9:1, vorzugsweise von 1:30 bis 2:1 und insbesondere von 1:20 bis 1:1, auf das im Mischer vorgelegte Feststoffbett gegeben wird.
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß der tensidhaltige Schaum in einem niedertourigen Mischer/Granulator bei Umfangsgeschwindigkeiten der Werkzeuge von 2 m/s bis 7 m/s in einer Zeit zwischen 0,5 und 10 Minuten, vorzugsweise zwischen 1 und 7 Minuten und insbesondere zwischen 2 und 5 Minuten, auf das im Mischer vorgelegte Feststoffbett gegeben wird.
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß der tensidhaltige Schaum in einem hohtourigen Mischer/Granulator bei Umfangsgeschwindigkeiten von 8 m/s bis 35 m/s in einer Zeit zwischen 0,1 und 30 Sekunden, vorzugsweise bis 10 Sekunden und insbesondere zwischen 0,5 und 2 Sekunden, auf das im Mischer vorgelegte Feststoffbett gegeben wird.
25. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß der tensidhaltige Schaum in einem ersten, niedertourigen Mischer/Granulator auf ein bewegtes Feststoffbett gegeben wird, wobei 40 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Bestandteile, der festen und flüssigen Bestandteile vorgra-

nuliert und in einem zweiten, hochtourigen Mischer/Granulator das Vorgranulat aus der ersten Verfahrensstufe gegebenenfalls mit den restlichen festen und/oder flüssigen Bestandteilen vermischt und in ein Granulat überführt wird.

26. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß im zweiten, hochtourigen Mischer/Granulator das Vorgranulat aus der ersten Verfahrensstufe ebenfalls unter Zugabe eines tensidhaltigen Schaumes, dessen Zusammensetzung von dem in der ersten Verfahrensstufe eingesetzten Schaum abweichen kann, zum fertigen Granulat aufgranuliert wird.
27. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß der tensidhaltige Schaum in einem ersten, hochtourigen Mischer/Granulator auf ein bewegtes Feststoffbett gegeben wird, wobei 40 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Bestandteile, der festen und flüssigen Bestandteile vorgranuliert und in einem zweiten, niedertourigen Mischer/Granulator das Vorgranulat aus der ersten Verfahrensstufe gegebenenfalls mit den restlichen festen und/oder flüssigen Bestandteilen vermischt und in ein Granulat überführt wird.
28. Verfahren nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß im zweiten, niedertourigen Mischer/Granulator das Vorgranulat aus der ersten Verfahrensstufe ebenfalls unter Zugabe eines tensidhaltigen Schaumes, dessen Zusammensetzung von dem in der ersten Verfahrensstufe eingesetzten Schaum abweichen kann, zum fertigen Granulat aufgranuliert wird.
29. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren batchweise oder kontinuierlich durchgeführt wird.
30. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß als hochtouriger Mischer ein Mischer verwendet wird, der sowohl eine Misch- als auch eine Zerkleinerungsvorrichtung aufweist, wobei die Mischwelle bei Umlaufgeschwindigkeiten von 50 bis 150 Umdrehungen/Minute, vorzugsweise von 60 bis 80 Umdrehungen/Minute und die Welle der Zerkleinerungsvorrichtung bei Umlaufgeschwindig-

keiten von 500 bis 5000 Umdrehungen/Minute, vorzugsweise von 1000 bis 300 Umdrehungen/Minute, betrieben wird.

31. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 30, dadurch gekennzeichnet, daß die Tensidgranulate Tensidgehalte oberhalb 10 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb 15 Gew.-% und insbesondere oberhalb 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Granulat, und Schüttgewichte oberhalb 600 g/l, vorzugsweise oberhalb 700 g/l und insbesondere oberhalb 800 g/l, aufweisen.
32. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß die Tensidgranulate eine Teilchengrößenverteilung aufweisen, bei der mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 60 Gew.-% und insbesondere mindestens 70 Gew.-% der Teilchen Größen im Bereich von 400 bis 1600 µm besitzen.
33. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 32, dadurch gekennzeichnet, daß die Tensidgranulate Restgehalte an freiem Wasser von 2 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 4 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Tensidgranulat, aufweisen.
34. **Tensidschaum**, erhältlich durch Beaufschlagung einer tensidhaltigen fließfähigen Komponente mit einem gasförmigen Medium, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Schaum mittlere Porengrößen unterhalb 10 mm, vorzugsweise unterhalb 5 mm und insbesondere unterhalb 2 mm, aufweist.
35. Tensidschaum nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, daß das gasförmige Medium mindestens 20 Vol.-%, bezogen auf die aufzuschäumende Flüssigkeitsmenge, ausmacht.
36. Tensidschaum nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, daß das gasförmige Medium das ein- bis dreihundertfache, vorzugsweise das fünf- bis zweihundertfache und insbesondere das zehn- bis einhundertfache des Volumens der aufzuschäumende Flüssigkeitsmenge ausmacht.

37. Tensidschaum nach einem der Ansprüche 34 bis 36, dadurch gekennzeichnet, daß er Tensidgehalte von 50 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise von 60 bis 95 Gew.-% und insbesondere von 70 bis 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Schaums, aufweist.
38. **Verwendung** von Tensidschäumen nach einem der Ansprüche 34 bis 37, als Granulationsflüssigkeit bei der Herstellung von Tensidgranulaten.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT/EP 99/06917

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C11D17/06 C11D11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 43 04 062 A (HENKEL KGAA) 18 August 1994 (1994-08-18)  claims	1-3, 5, 10, 12, 29, 31, 34, 38
A	DE 44 25 968 A (HENKEL KGAA) 1 February 1996 (1996-02-01) cited in the application  claims; examples	1-3, 5, 10, 12, 29, 31, 34, 38
A	US 5 189 207 A (BLASEY GERHARD ET AL) 23 February 1993 (1993-02-23)  claims 1-5  -/-	1-3, 12, 29, 31, 34, 38

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 January 2000

Date of mailing of the international search report

15/03/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

GRITTERN, A



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Patent Application No  
PCT/EP 99/06917

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>GB 1 151 767 A (COLGATE-PALMOLIVE) 14 May 1969 (1969-05-14)</p> <p>page 4, line 19 - line 60; claims; examples</p> <p>-----</p>	<p>1-5, 10, 12, 29, 31, 34, 38</p>

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/06917

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4304062 A	18-08-1994	AT 152477 T DE 59402608 D WO 9418303 A EP 0683814 A ES 2101507 T JP 8506368 T US 5739097 A	15-05-1997 05-06-1997 18-08-1994 29-11-1995 01-07-1997 09-07-1996 14-04-1998
DE 4425968 A	01-02-1996	AT 167700 T DE 59502656 D WO 9603488 A EP 0772674 A ES 2117433 T	15-07-1998 30-07-1998 08-02-1996 14-05-1997 01-08-1998
US 5189207 A	23-02-1993	DE 3741401 A AT 60253 T AU 2660988 A DK 677788 A EP 0319819 A FI 885644 A GR 3001484 T JP 2002872 A NO 885408 A SG 13693 G	15-06-1989 15-02-1991 08-06-1989 08-06-1989 14-06-1989 08-06-1989 08-10-1992 08-01-1990 08-06-1989 16-04-1993
GB 1151767 A	14-05-1969	AT 287881 B AT 282037 B AU 587066 A AU 587166 A BE 682792 A CH 474569 A CH 503108 A DE 1290283 B DE 1617050 A DK 130248 B DK 130688 B FI 48285 B FR 1483388 A GB 1151766 A NL 6608732 A NL 6608733 A NO 122443 B NO 120438 B SE 344962 B SE 313135 B US 3515672 A	10-02-1971 10-06-1970   01-12-1966 30-06-1969 15-02-1971 09-01-1975 18-03-1971 27-01-1975 24-03-1975 30-04-1974 04-09-1967 14-05-1969 27-12-1966 27-12-1966 28-06-1971 19-10-1970 08-05-1972 04-08-1969 02-06-1970

**PCT/EP 99/06917**

IPK 7 C11D17/06 C11D11/00

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

IPK 7 C11D

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

### C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 43 04 062 A (HENKEL KGAA) 18. August 1994 (1994-08-18)  Ansprüche -----	1-3, 5, 10, 12, 29, 31, 34, 38
A	DE 44 25 968 A (HENKEL KGAA) 1. Februar 1996 (1996-02-01) in der Anmeldung erwähnt  Ansprüche; Beispiele -----	1-3, 5, 10, 12, 29, 31, 34, 38
A	US 5 189 207 A (BLASEY GERHARD ET AL) 23. Februar 1993 (1993-02-23)  Ansprüche 1-5 -----  -/-	1-3, 12, 29, 31, 34, 38

**Y** Siehe Anhang Patentfamilie

<sup>T</sup> Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie anzuzeigen ist.

**"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden**

**\*<sup>2</sup>** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann hellleuchtend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Abgabedatum des Internationalen Rechercheberichts

**15/03/2000**

### Bevollmächtigter Bediensteter

**GRITTER, A**

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/06917

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>GB 1 151 767 A (COLGATE-PALMOLIVE)  14. Mai 1969 (1969-05-14)</p> <p>Seite 4, Zeile 19 - Zeile 60; Ansprüche;  Beispiele  -----</p>	<p>1-5, 10,  12, 29,  31, 34, 38</p>

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/06917

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4304062 A	18-08-1994	AT 152477 T	15-05-1997
		DE 59402608 D	05-06-1997
		WO 9418303 A	18-08-1994
		EP 0683814 A	29-11-1995
		ES 2101507 T	01-07-1997
		JP 8506368 T	09-07-1996
		US 5739097 A	14-04-1998
DE 4425968 A	01-02-1996	AT 167700 T	15-07-1998
		DE 59502656 D	30-07-1998
		WO 9603488 A	08-02-1996
		EP 0772674 A	14-05-1997
		ES 2117433 T	01-08-1998
US 5189207 A	23-02-1993	DE 3741401 A	15-06-1989
		AT 60253 T	15-02-1991
		AU 2660988 A	08-06-1989
		DK 677788 A	08-06-1989
		EP 0319819 A	14-06-1989
		FI 885644 A	08-06-1989
		GR 3001484 T	08-10-1992
		JP 2002872 A	08-01-1990
		NO 885408 A	08-06-1989
		SG 13693 G	16-04-1993
GB 1151767 A	14-05-1969	AT 287881 B	10-02-1971
		AT 282037 B	10-06-1970
		AU 587066 A	
		AU 587166 A	
		BE 682792 A	01-12-1966
		CH 474569 A	30-06-1969
		CH 503108 A	15-02-1971
		DE 1290283 B	09-01-1975
		DE 1617050 A	18-03-1971
		DK 130248 B	27-01-1975
		DK 130688 B	24-03-1975
		FI 48285 B	30-04-1974
		FR 1483388 A	04-09-1967
		GB 1151766 A	14-05-1969
		NL 6608732 A	27-12-1966
		NL 6608733 A	27-12-1966
		NO 122443 B	28-06-1971
		NO 120438 B	19-10-1970
		SE 344962 B	08-05-1972
		SE 313135 B	04-08-1969
		US 3515672 A	02-06-1970